


Rec'd  T/PTO 25 FEB 2005

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 62-027044

(43)Date of publication of application : 05.02.1987

(51)Int.Cl.

B01J 35/04

(21)Application number : 60-166995

(71)Applicant : UBE IND LTD

(22)Date of filing : 29.07.1985

(72)Inventor : FURUSAKI SHINICHI
NINOMIYA KOHEI

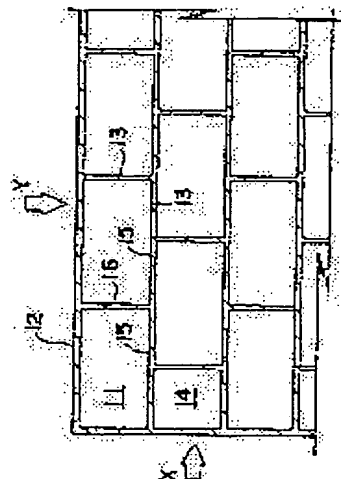
(54) STRUCTURAL BODY TYPE CATALYST

(57)Abstract:

PURPOSE: To decrease pressure drop and the closure of through-holes by forming a structural body to have a rectangular section of $\cdot 1.5$ ratio between the length on the long side and the length on the short side and maintaining the rate of perforation of the structural body at $\cdot 80\%$ and the deviation in the crushing strength directions on the side faces of the structural body within 30%.

CONSTITUTION: The ratio of the length between the long side 15 and short side 16 of the rectangular section is required to be made $\cdot 1.5$ and said ratio is more preferably determined at 1.7W3.0. Through-holes 11 of the rectangular section are satisfactory if the holes occupy $\cdot 85\%$ of the entire part. The thickness of each block wall 13 is usually about 0.5W2.0mm, more preferably in a 0.7W1.3mm range. The thickness of each side wall 12 is usually about 0.7W2.2mm. The disposition of the holes 11 having the rectangular section in parallel is not enough in order for the structural body type

catalyst to have the specified strength. The respective crushing strengths in the two directions perpendicular to the side faces of the structural body type catalyst are measured and are required to maintain the deviation in the crushing strengths in the two directions within 30%.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

BEST AVAILABLE COPY

of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-27044

⑤ Int.Cl.⁴
B 01 J 35/04

識別記号

庁内整理番号
7158-4G

⑬ 公開 昭和62年(1987)2月5日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全8頁)

⑭ 発明の名称 構造体型触媒

⑰ 特 願 昭60-166995

⑱ 出 願 昭60(1985)7月29日

⑲ 発 明 者 古 崎 真 一 東京都千代田区霞が関3丁目7番2号 宇部興産株式会社
東京本社内
⑲ 発 明 者 二 宮 康 平 宇部市大字小串1978番地の5 宇部興産株式会社宇部研究
所内
⑲ 出 願 人 宇部興産株式会社 宇部市西本町1丁目12番32号
⑲ 代 理 人 弁理士 柳川 泰男

明 細 書

1. 発明の名称

構造体型触媒

2. 特許請求の範囲

1. 長さ方向に沿った貫通孔を有する多数の長尺状筒体が互いに平行に一体として束ねられた構成を有する構造体型触媒であって、

該貫通孔の断面が、長辺の長さ/短辺の長さの比率が1.5以上である長方形からなり、構造体全体の開孔率が80%より高く、かつ構造体側面の圧壊強度の方向によるずれが30%以内であることを特徴とする構造体型触媒。

2. 貫通孔の長方形断面の長辺の長さ/短辺の長さの比率が1.7~3.0の範囲にあることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の構造体型触媒。

3. 貫通孔の長方形断面の長辺の長さ/短辺の長さの比率が実質的に2であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の構造体型触媒。

4. 貫通孔の断面長方形の長辺の少なくとも一

方がその中央付近において、他の筒体の断面を構成する長方形のうちの一边により支持されていることを特徴とする特許請求の範囲第1項乃至第3項のいずれかの項記載の構造体型触媒。

5. 各々の貫通孔の断面長方形の長辺が互いに平行に配置されていることを特徴とする特許請求の範囲第4項記載の構造体型触媒。

6. 窒素酸化物の接触還元除去用の触媒であることを特徴とする特許請求の範囲第1項乃至第3項のいずれかの項記載の構造体型触媒。

3. 発明の詳細な説明

[発明の分野]

本発明は、構造体型の触媒に関する。さらに詳しくは本発明は、貫通孔を有する多数の長尺状筒体が互いに平行に一体として束ねられた構成を有する構造体型触媒に関する。

[発明の背景]

火力発電所、工場あるいは各種ボイラー等固定燃焼装置から排出される燃焼排ガス中にはダストと共に一酸化窒素或いは二酸化窒素などの窒素酸

化物が多量に含まれている。これらの窒素酸化物は、例えば光化学スモッグの原因となるのでその含有率をできるだけ低く抑えなければならない。

窒素酸化物の含有率を低減する方法として、排ガスに、たとえばアンモニアなどの還元性のガスを添加し、これを触媒と接触させて窒素酸化物を分解する方法が知られている。この方法においては、一般に排ガスが触媒中を通過する際の圧力損失を軽減するために、例えば長さ方向に沿った貫通孔が互いに平行に一体として束ねられた構成の構造体型触媒が利用されている。

この構造型の触媒は、長さ方向に沿った貫通孔は、長さ方向の前後部が開放されるように周囲に配設された側壁により構成される空間を区画壁で区画することにより構成されている。

一般に構造体型触媒は排ガスが触媒の貫通孔を通過する際の圧力損失をできるだけ低減し、更に排ガス中に含有される煤塵による貫通孔の閉塞を防止するために開孔率〔(断面における全断面積/その断面の貫通孔の孔部分の面積)×100〕

目的とする。

さらに本発明は、圧力損失および貫通孔の閉塞の発生の少ない構造体型触媒を提供することを目的とする。

【発明の要旨】

本発明は、長さ方向に沿った貫通孔を有する多数の長尺状筒体が互いに平行に一体として束ねられた構成を有する構造体型触媒であって、

該貫通孔の断面が、長辺の長さ/短辺の長さの比率が1.5以上である長方形からなり、構造体全体の開孔率が80%より高く、かつ構造体側面の圧壊強度の方向によるずれが30%以内であることを特徴とする構造体型触媒にある。

【発明の詳細な記述】

本発明を添付の図面を参照しながら説明する。

第1図は本発明の構造体型触媒の一例の断面の一部を模式的に示す図である。

本発明の構造体型触媒は、長さ方向に沿った貫通孔を有する多数の長尺状筒体が互いに平行に一体として束ねられた基本構成を有する。

が高いことが望まれる。開孔率を高くするためには、区画壁の厚さを薄くすれば良いが、区画壁を薄くすることにより壁面に対して垂直方向の圧力に対する強度(圧潰強度)が低下する。構造体型触媒は側面に対する圧潰強度(貫通孔の壁面に対して垂直方向の圧潰強度)が一定以上でなければ通常の使用に供することができないので、従来は開孔率80%が上限であるとされていた。

このような構造体型触媒を利用した技術は、たとえば特公昭54-29419号公報に開示されている。この公告公報に開示されている発明に使用する構造体型触媒の開孔率は50~80%の範囲であり、80%を越えると強度が低くなり通常使用には耐え得ないとされている。

【発明の目的】

本発明は、従来の構造体型触媒の有する触媒活性などの諸特性を維持しつつ、従来不可能とされていた80%より高い開孔率を有する構造体型触媒体であって、通常の使用に供することができる強度を有している構造体型触媒を提供することを

すなわち、長さ方向に沿った貫通孔を有する多数の長尺状筒体は、長さ方向の前後部が開放されるように周囲に配置された側壁により構成される空間を、開放部を連絡する貫通孔を形成するように区画壁で区画することにより形成される。

第1図において貫通孔は11(第1図において11は正確には貫通孔の断面である)で、側壁は12で、そして区画壁は13で示されている。

そして区画壁13により区画された貫通孔11は、その長さ方向(図面平面と垂直な方向)に沿って平行に一体とし束ねられた構成を有する。

貫通孔11の断面形態は長辺15と短辺16の長さの比が特定値以上である長方形でなければならない。ただし、全ての貫通孔の断面の形態が長方形であることを要するものではなく、例えば、断面長方形の貫通孔を組合わせた場合には側壁との間に断面正方形の形態を有する貫通孔14が介在することがある。従って、11で示すような断面長方形の貫通孔は全体のうち85%以上であればよい。なお、断面長方形の貫通孔以外の貫通孔

の断面形態は、一般には正方形の断面形態を有することが多い。

〔その断面長方形の長辺15と短辺16の長さの比(長辺の長さ/短辺に長さの比)は1.5以上であることが必要である。その比を1.7~3.0の範囲内とすることが望ましい。その比が1.5未満であると開孔率を80%より高くすることが困難である。一方、その値が3.0よりも大きくなると貫通孔の長辺に垂直方向(Y方向)の圧潰強度が低下することがある。〕

構造体型触媒の開孔率を80%より高くするためには、貫通孔の断面形態を前述のような特定の長方形にすることが必要である。なお、この方法により開孔率を通常85%程度にまですることができる。

長方形の辺の長さは、通常は長辺が10~20mmの範囲内、短辺が5~10mmの範囲内にある。

本発明の構造体型触媒の貫通孔を構成する区画壁の厚さは、通常0.5~2.0mmである。特に0.7~1.3mmの範囲内とすることが好ま

の貫通孔を多数有する構造体型触媒においては長辺に垂直方向(Y方向)から加わる力に対する圧潰強度を、短辺に垂直方向(X方向)における圧潰強度に近づけなければならない。そして、X方向とY方向との圧潰強度のずれを30%以内とすることにより通常の使用に耐え得る構造体型触媒とすることができるのである。なお、Y方向の圧潰強度を通常は8kg/cm²以上である。

このようにX方向の圧潰強度とY方向の圧潰強度とのずれを30%以内とする方法の例としては第1図に示すように、その断面において、長方形を並列に並べた第一列と、この長方形の長辺15の中心付近17を次の列の長方形の短辺16で支えるように長辺の長さの1/2の長さだけ位相をずらして配置された第二列と、そして第二列に対して1/2の長さだけ位相をずらして配置された第三列のように他の長方形の短辺で長辺の中心付近を支持するように貫通孔を配列する方法を挙げることができる。このように長辺の中心付近を他の長方形の短辺で支持することにより強度の最も

しい。0.5mmより薄いと構造体型触媒の圧潰強度が充分に高くないことがあり、2.0mmより厚いと開孔率が80%より高くないことがある。

なお、側壁の厚さは通常は0.7~2.2mm程度である。

構造体型触媒が一定の強度を有するためには前述の断面長方形の貫通孔を単に並列に配置しただけでは足りず、構造体型触媒の側面に対して垂直な二方向のそれぞれの圧潰強度を測定してその両方向の圧潰強度のずれが30%以内となるようにしなければならない。

なお圧潰強度のずれとは、構造体型触媒の側面に対して垂直な二方向の圧潰強度をxおよびy、そして $y \leq x$ とすると、

$$\text{ずれ}(\%) = 100 - (y/x) \times 100$$

で表わされる値である。

一般に、断面長方形の貫通孔の長方形の長辺および短辺に対してそれぞれ垂直に等しい力をかけると、長辺が先に崩壊する。従って、断面長方形

低い長辺の崩壊を防止することができる。なお、長辺の中心付近とは、長辺の長さ方向の中心点から長さ方向にそれぞれ長辺の長さの約1/4の長さだけずれた点の間の部分をいうものとする。

これに対して、第2図に示すように貫通孔21の断面の長方形を横に一系列に配置し、縦一系列に重なるように配置した場合、長辺25が他の長方形のいずれの辺によっても支えられておらず、従って、断面長方形の貫通孔21の長辺25に対して直角の方向からの力に対する圧潰強度であるY方向の圧潰強度が著しく低くなり、一方、短辺26に対して直角の方向からの力に対する圧潰強度であるX方向の圧潰強度が良好な値を示すので、その両者のずれが30%より大きくなり、他の条件を満足したとしても、使用の際にY方向からのわずかな力により崩壊し通常使用には耐え得ない。

またX方向とY方向との圧潰強度のずれを30%以内とする方法としては、たとえば第3図に示すように区画壁33により区画される貫通孔31の形態を断面正方形にすることにより可能となる

が、しかし、この方法を利用した場合、各辺の厚さを例えば第1図に示す短辺の長さと同じにすると開孔率が80%以下となり、脱硝触媒として使用する場合の圧力損失が大きくなり、貫通孔の閉塞も発生し易い。また、仮に各辺の長さ第1図に示す長辺の長さと同じにするとX方向およびY方向の両方向の圧潰強度が低くなり通常の使用には到底耐え得ない。

本発明の構造体型触媒の他の例としては、第4図と第5図に示した態様のものを挙げることができる。

第4図に示す構造体型触媒は、その断面において、貫通孔の長方形41aおよび41bがその共通する長辺45にて接するように配置されており、その二個の長方形41aおよび41bの短辺46a、46bが他の長方形41cの長辺45cと接するように配置されている。そして、この三個の長方形を繰返し単位とし、繰返し単位中の41cの長方形と41cと同一の関係にある他の繰返し単位中の長方形とが互い短辺にて接しない

これらと平行に配置されている貫通孔の圧潰強度と近似した強度が得られ、X方向からの力に対しては長方形51aおよび51bおよびこれらと平行に配置されている貫通孔の圧潰強度と近似した強度が得られ、方向による圧潰強度のずれは30%以内となる。

第4図および第5図に示した態様の構造体型触媒は、X方向およびY方向の強度のずれが少なく構造体型触媒として良好であるばかりでなく、製造の際に乾燥工程でねじれの発生が少ない点において第1図に示すものよりもさらに有利である。

なお、上記の態様においては、三個もしくは四個の長方形を組合わせて繰返し単位とするので、その長辺が短辺の長さの実質的に二倍の長さを有する（長辺の長さ/短辺の長さの比が実質的に2となる）ような断面長方形の貫通孔を組合わせると有利である。ここで実質的に二倍とは、たとえば、第4図において、長辺の長さを k 、短辺の長さを l そして区画壁の厚さを m とすると、 k と l および m は、

ように配置されて構造体型触媒とされている。

したがって、Y方向からの力に対しては長方形41cおよびこれと平行に設けられている貫通孔の圧潰強度に近似した強度が得られ、一方、X方向からの力に対しては長方形41aおよび41b並びにこれらと平行に配置されている貫通孔の圧潰強度に近似した強度が得られ、圧潰強度の方向によるずれは30%以内となる。

また、第5図に示す構造体型触媒は、その断面において、貫通孔の長方形51a及び51bがその共通の長辺55aにて互いに接するように配置され、そして、これの向きが90度異なる長方形51cおよび51dが同様の関係にて接合している。そしてその両者は、長方形51a及び51bの短辺56aおよび56bが長方形51cの長辺55cと接するように配置され、この四個の長方形を繰返し単位とし、繰返し単位中の長辺が他の繰返し単位中の長辺と接しないように配置されて構造体型触媒が構成されている。そしてY方向からの力に対しては、長方形51cおよび51dと

$$k = 2l + m$$

との関係を有し、従って、長辺の長さ k は、短辺の長さ l の二倍に区画壁の厚さ m を加えた長さであり、そして、 m の値は k および l と比較すると小さいことから k は l の二倍に近似した値となるとの意味である。なお、上記に限らず長辺の長さ/短辺の長さの比を実質的に2とすることにより構造体型触媒の成形が容易になるなどの点で有利である。

上述の本発明の構造体型触媒の三態様例においては、断面において長方形は、その長方形の少なくとも一方の長辺がその中心部分で他の長方形の辺により支えられているか、もしくはその長方形の少なくとも一方の長辺が他の長方形の長辺の中心部分を支えているか、または、その長方形の少なくとも一方の長辺が他の長方形の長辺を中心部分で支え、かつその、他の長方形以外の長方形の辺によってその長辺が中心部分で支えられているかのいずれかの状態にある。そして、長方形の少なくとも一方の長辺は他の一の長方形の長辺の一

辺の全部とは接しないように配置されている。

従って、構造体型触媒にかかった力は、分散され構造的に比較的強度が低い長辺の崩壊を有効に防止することができる。

構造体型触媒は、例えば次のようにして製造することができる。

たとえば、種々の工場から排出される燃焼排ガス中の窒素酸化物をアンモニアなどの還元性ガスの存在下に接触還元除去する際の構造体型触媒は、バナジウム化合物、硫酸バリウムおよびチタン酸などの接触還元反応に対して触媒活性を有する物質を粘土、補強剤等などの結合剤及び水と共に混練して、ピストンタイプ、オーガータイプなどの押出し成形を用いて押出し形成し、乾燥したのち、焼成することにより製造される。なお、触媒活性を有する物質および結合剤等は、本発明の構造体型触媒が使用される反応系に適合するように適宜選択することができる。また、製造装置も同様に構造体型触媒を製造する際に通常使用されるものを用いることができる。

の断面を有するものである。そしてこの構造体型触媒は長辺が17.45mm、短辺が8.2mmの断面長方形の貫通孔120個(88.2%)と各辺が8.2mmの断面立方体の貫通孔16個を有している。そしてこの貫通孔を構成する区画壁の厚さは1.05mmである。従って、開孔率は81%である。

なお、この構造体型触媒の側壁および区画壁を形成する物質は硫酸バナジウム、硫酸バリウムおよびチタン化合物並びに少量の粘土および補強剤を混合したものである。

得られた構造体型触媒のX方向における圧潰強度およびY方向における圧潰強度を測定した。X方向の圧潰強度は12.8kg/cm²、Y方向の圧潰強度は9.5kg/cm²であり両方向のずれは25.8%であった。

この構造体型触媒を空塔内に設置して、空塔の測定用ガスの流速を第1表に記載する速度に設定して各流速における圧力損失を測定した。結果を第1表に示す。

構造体型触媒は、例えば窒素酸化物を含有する排ガスをアンモニアなどの還元剤の存在下、250~450℃の範囲内にてこの構造体型触媒の貫通孔を通過させることにより排ガス中の窒素酸化物を除去する方法、あるいは触媒活性を有する物質を変えるなどして他の除去対象の気体(例えば、SO_x)を除去する方法などに利用することができる。

[発明の効果]

本発明の構造体型触媒は開孔率が高いので媒面を多量に含有する該ガスを通過させても貫通孔の閉塞の発生が少なく、圧力損失も少ない。更に閉塞の発生が少ないので、長期間使用しても圧力損失が少ない。また開孔率が高いにもかかわらず、通常の構造体型触媒と同等の触媒活性を示す。

次に本発明の実施例および比較例を記載する。

[実施例1]

第1図に示す貫通孔断面が長方形の構造体型触媒を製造した。

構造体型触媒は一辺の長さ150mmの正方形

次に石炭焚き炉より排出された排ガスをこの構造体型触媒を通過させてこの排ガスに含有される窒素酸化物を分解した。なお、排ガスの組成[容量、ダストを除く]は、NO_x300ppm、SO_x200ppm、H₂O9%、CO₂15%、O₂4%、N₂72%そしてダスト濃度15g/Nm³である。

脱硝試験は、NH₃/NO(モル比)が1.0となるようにアンモニアを添加し、空塔ガス速度5m/秒、温度350℃、SV(空間速度)2500h⁻¹の条件にて反応を進行させ、入口と出口のNO_xの濃度を測定し、この値から脱硝率を算出した。

また同時に圧力損失の経時変化を測定した。その結果を第2表に示す。

[実施例2]

実施例1において、第4図に示す断面形態を有する構造体型触媒を使用した以外は同様にして圧力損失、脱硝率および圧力損失の経時変化を測定した。

その結果を第1表および第2表に記載する。

なお、この構造体触媒は、長辺が17.45 mm、短辺が8.2 mmの断面長方形の貫通孔124個(93.4%)と各辺が8.2 mmの断面立方体の貫通孔8個を有している。そしてこの貫通孔を構成する区画壁の厚さは1.05 mmであり、構造体触媒の開孔率は81%である。

X方向の圧潰強度は11.2 kg/cm²、Y方向の圧潰強度は10.7 kg/cm²であり、その両方向のずれは4.5%であった。

[実施例3]

実施例1において、第5図に示す断面形態を有する構造体触媒を使用した以外は同様にして圧力損失、脱硝率および圧力損失の経時変化を測定した。結果を第1表および第2表に記載する。

なお、構造体触媒の開孔率は81%である。

X方向の圧潰強度は10.9 kg/cm²、Y方向の圧潰強度は10.8 kg/cm²であり、その両方向のずれは0.9%であった。

[比較例1]

力損失の経時変化を測定した。結果を第1表および第2表に記載する。

なお、構造体触媒の開孔率は64%である。

X方向およびY方向共に圧潰強度は21.0 kg/cm²であり、ずれはなかった。

第1表

空塔内のガス流速(■H ₂ O/■触媒)						
No.	1■/s	3■/s	5■/s	10■/s	20■/s	30■/s
実施例						
1	0.3	2.3	5.7	19.6	67.0	137.0
2	0.3	2.3	5.7	19.6	67.0	137.0
3	0.3	2.3	5.7	19.6	67.0	137.0
比較例						
1	0.3	2.3	5.7	19.6	67.0	137.0
2	0.5	3.3	8.2	28.0	98.0	197.0
3	1.1	7.3	17.9	61.0	208.0	427.0

実施例1において、第2図に示す断面形態を有する構造体触媒を使用した以外は同様にして圧力損失、脱硝率および圧力損失の経時変化を測定した。結果を第1表および第2表に記載する。

なお、構造体触媒の開孔率は81%である。

X方向の圧潰強度は11.8 kg/cm²であったが、Y方向の圧潰強度が6.5 kg/cm²と低く、両方向のずれは44.9%であった。

[比較例2]

実施例1において、第3図に示す断面形態を有する構造体触媒を使用した以外は同様にして圧力損失、脱硝率および圧力損失の経時変化を測定した。結果を第1表および第2表に記載する。

なお、構造体触媒の開孔率は76%である。

X方向およびY方向共に圧潰強度は12.5 kg/cm²であり、ずれはなかった。

[比較例3]

比較例2において、第3図に示す断面形態を有する構造体触媒の区画壁の厚さを1.4 mmとした以外は同様にして圧力損失、脱硝率および圧

第1表より開孔率が80%より高い実施例1乃至3の構造体触媒は開孔率が80%以下の比較例2および3の構造体触媒と比較すると各流速において圧力損失が少ないことが明らかである。

第2表

<u>脱硝率 (%)</u>			<u>圧力損失 (mmH₂O/m)</u>			
No.	10hr	100hr	1000hr	10hr	100hr	1000hr
<u>実施例</u>						
1	99	98	98	6	7	9
2	99	98	98	6	6	7
3	99	99	98	6	8	6
<u>比較例</u>						
1	99	98	98	6	7	9
2	99	99	99	9	10	13
3	100	100	99	19	21	30

第2表より開孔率を80%より高くすることに

よっても脱粉率の低下はそれほど見られず、一方、開孔率を80%より高くすることにより圧力損失の経時変化は少なくなり貫通孔の閉塞が少ないことが理解される。

4. 図面の簡単な説明

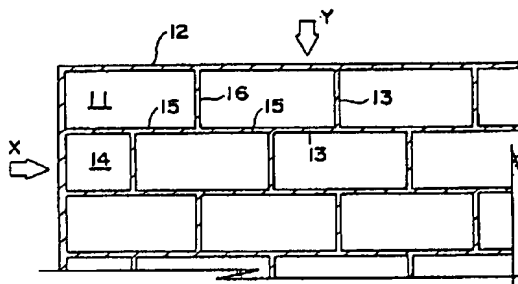
第1図は、本発明の構造体型触媒の一例の断面の一部を模式的に示す図である。

第2図は、比較例1で用いた構造体型触媒、そして第3図は比較例2で用いた構造体型触媒の断面の一部を模式的に示す図である。

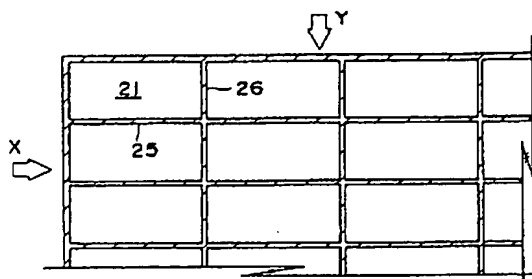
第4図および第5図は本発明の構造体型触媒の他の例の断面の一部を模式的に示す図である。

- 11、21、41a、41b、41c、
51a、51b、51c、51d：貫通
孔の断面
12：側壁
13、33：区画壁
14：断面正方形の貫通孔の断面
15、25、45a、45c、55a：長辺

第1図



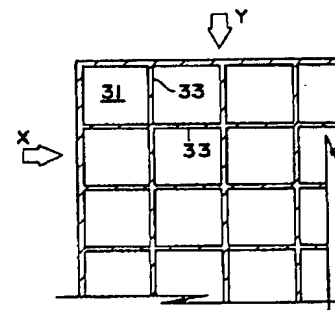
第2図



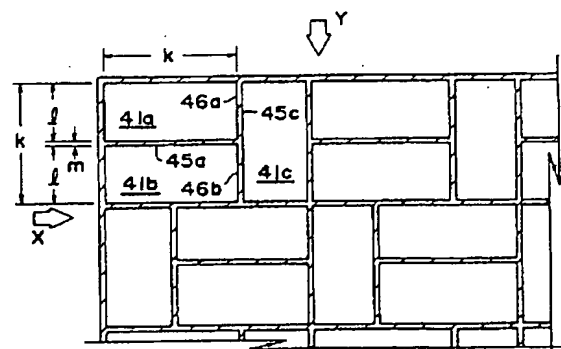
- 16、26、46a、46b、56a、
56b：短辺
k：長辺の長さ
l：短辺の長さ
m：区画壁の厚さ

特許出願人 宇部興産株式会社
代理人 弁理士 柳川泰男

第3図



第4図



第 5 図

